

19

OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 395 981**

21 Número de solicitud: 201131339

51 Int. Cl.:

C07C 45/00 (2006.01)**C07C 49/403** (2006.01)**C07C 29/20** (2006.01)**C07C 35/08** (2006.01)**B01J 23/58** (2006.01)**B01J 37/02** (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

01.08.2011

43 Fecha de publicación de la solicitud:

18.02.2013

71 Solicitantes:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS (CSIC) (50.0%)****Serrano, 117****28006 Madrid ES y****UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA****(50.0%)**

72 Inventor/es:

CORMA CANÓS, Avelino

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier54 Título: **NUEVO PROCEDIMIENTO DE HIDROGENACIÓN DE PhOH.**

57 Resumen:

Nuevo procedimiento de hidrogenación de phOH. La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para la hidrogenación catalítica de fenol (PhOH) en agua en el que se utiliza un catalizador de paladio modificado con alcalinos y alcalinotérreos obteniéndose ciclohexanona con unos rendimientos elevados, concretamente, un procedimiento de hidrogenación de fenol en medio acuoso utilizando un catalizador de Pd soportado caracterizado porque comprende, al menos, los siguientes pasos:

- poner en contacto el catalizador con la corriente de fenol y agua,
- pasar una corriente de H₂, donde dicho catalizador es un catalizador de Pd soportado sobre ~~Al₂O₃~~ ^{Al₂O₃} que comprende al menos:
 - Entre 0,5 y 3% de Pd en peso.
 - Entre 50ppm y 6000ppm de alcalino (A) en peso.
 - Entre 100ppm y 6000ppm de alcalinotérreo (B) en peso.
 - Donde A + B es <= 6500ppm y donde A y B ≠ 0.

ES 2 395 981 A1

DESCRIPCIÓN

Nuevo procedimiento de hidrogenación de PhOH

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para la hidrogenación catalítica de fenol (PhOH) en agua en el que se utiliza un catalizador de paladio modificado con alcalinos y alcalinotérreos obteniéndose ciclohexanona con unos rendimientos elevados.

ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR

La ciclohexanona es un compuesto clave en la obtención de nylon 6. Es bien conocido en el estado de la técnica el uso de catalizadores de Pd soportado para la hidrogenación de fenol. Actualmente, la hidrogenación selectiva de fenol en un paso es el proceso industrialmente más utilizado para su producción siendo éste más económico y menos demandante energéticamente hablando que el proceso en dos pasos vía ciclohexanol. Los catalizadores de Pd/MgO son más activos que los que utilizan como soporte alúmina pero es importante resaltar que el MgO no puede ser utilizado en la práctica a nivel industrial debido a sus propiedades mecánicas desfavorables. En la mayoría de los casos, la hidrogenación selectiva se lleva a cabo en fase gas con catalizadores Pd/Al₂O₃ dopados con metales alcalinos o alcalinotérreos para mejorar la actividad y selectividad a ciclohexanona así como la estabilidad del catalizador.

En la patente CA592989 se describe un proceso para la obtención de ciclohexanona que consiste en la hidrogenación de fenol con un catalizador de Pd soportado sobre C o alúmina a una temperatura entre 100 y 150 °C y presión atmosférica. En condiciones óptimas se obtiene 95% o más de selectividad a ciclohexanona con una conversión del 80%.

S. Sciré, *Applied Catalyst A: General*, 235 (2002) 21; estudia la influencia del soporte en catalizadores Pd-Ca así como la de diferentes precursores del Pd. Se observa un aumento muy significativo en la actividad del Pd/Al₂O₃ cuando se le adiciona Ca en cantidades entre 8700ppm y 9300ppm al soporte de alúmina. En este caso se utiliza como disolvente del fenol en la reacción alcohol etílico (1:1 en peso).

N. Mahata et al, *Applied Catalysis A: General*, 182 (1999) 183; describe la influencia de alcalinos como aditivos en catalizadores de Pd sobre alúmina para la hidrogenación de fenol utilizando ciclohexanona como disolvente (fenol/ciclohexanona = 1:2 en peso) y concluyen que el Na es el elemento más estable aunque no hay grandes diferencias en la actividad entre Na y Li obteniéndose los mejores resultados cuando se introducen 1000ppm de Na (88% conversión, 95% selectividad a ciclohexanona).

S. Sciré et al, *Applied Surface Science*, 136 (1998) 311; describe cómo afectan las propiedades ácido-base de los catalizadores Pd-Ca/Al₂O₃ para la hidrogenación selectiva de fenol a ciclohexanona. La adición de Ca como aditivo genera un aumento en el número y la fuerza básica de los centros básicos del catalizador concluyendo que cuanto mayor es la basicidad del sistema catalítico, mayor es la actividad y la selectividad a ciclohexanona. Los mejores resultados (aprox. 60% conversión y 90% selectividad a ciclohexanona) los obtienen con catalizadores que poseen 5000ppm y 9300ppm de Ca sobre alúmina. Se muestra claramente que cuando se introduce una cantidad menor de Ca (600ppm) los resultados son muchos peores ya que en las mismas condiciones sólo se obtiene aproximadamente una selectividad sobre el 70% para una conversión del 30%. En este caso se utiliza como disolvente alcohol etílico (1:1 en peso).

Otra alternativa descrita en US4203923 se basa en la utilización de catalizadores de Pd soportado sin introducir aditivos durante la preparación del catalizador pero añadiendo los aditivos (Na₂CO₃) junto con la alimentación de manera continúa durante la reacción. En este caso se alcanzan selectividades cercanas al 91.8% a ciclohexanona a tiempo de reacción de 75 minutos. Con este sistema y para una producción estimada anual de ciclohexanona de 20.000 T/año, se necesitarían añadir 8.200kg de Na₂CO₃ por año.

En la patente HU185892 se obtienen buenos resultados con un catalizador de Pd soportado sobre alúmina y con una cantidad de Ca que varía entre el 0.5 y el 4% en peso. Se obtienen unas conversiones del 99,6% y unas selectividad del 98,5%. En este caso se utiliza ácido fórmico como disolvente y también es necesario introducir CO en la reacción.

En DE2025726 se utiliza un catalizador de Pd sobre alúmina con un 3-10% en peso de Na, llegándose a obtener conversiones del 97,5% y selectividad del 99%. Utilizan vapores mixtos fenol/H₂ para llevar a cabo la reacción.

Recientemente, en WO2011/073233 se ha descrito un nuevo procedimiento mejorado de hidrogenación de fenol en fase gas que consiste en utilizar un catalizador de Pd soportado sobre alúmina con un elemento dopante que puede estar seleccionado entre alcalinos o alcalinotérreos presentes al menos en un 0,5% en peso del catalizador e introduciendo una corriente de agua durante la reacción de hidrogenación. En el mejor de los casos se consigue obtener una conversión de fenol del 98.1% en peso y una selectividad del 87.9%. En este caso utilizan una mezcla de gases inicial y posteriormente se puede introducir una corriente continua de agua en el reactor.

Finalmente, en CA775598 se reivindica el uso de un catalizador de Pd soportado en alúmina y un alcalinotérreo, preferentemente Ca, presente entre un 2 y un 60% en peso (preferentemente 10 a 40% en peso). El proceso se lleva a

cabo a una temperatura entre 120 y 170°C a presión atmosférica obteniéndose conversión y selectividad a ciclohexanona del 95%. En este caso se utiliza una mezcla fenol/H₂ que varía entre 1:5 y 1:50.

Como se puede ver de lo descrito anteriormente, la incorporación de un alcalino ó un alcalinotérreo en los catalizadores aumenta la selectividad y las conversiones obtenidas. Si bien, la cantidad de aditivo necesaria para obtener buenos resultados suele ser elevada. Además, en ningún caso se ha descrito la combinación de alcalinos y alcalinotérreos como aditivos para este tipo de catalizadores, algo que en la presente invención se describe. Otro factor muy importante que diferencia la presente invención de lo descrito en el estado de la técnica es el hecho de que debido a la dificultad de trabajar con fenol puro, en la mayoría de los trabajos realizados hasta ahora se trabaja con algún tipo de disolvente (ver trabajos citados anteriormente). Si bien existen trabajos que describen la hidrogenación de fenol en medio acuoso sin necesidad de utilizar otros disolventes, las relaciones fenol:H₂O son bajas, lo que implica cantidades relativas de fenol procesado por paso pequeñas.

En *E. Díaz et al, Chemical Engineering Journal 131 (2007) 65*; estudian la hidrogenación de fenol en fase acuosa, en una concentración de fenol de 1:1000.

Por otro lado en Jose Morales *et al*, Ind. Eng. Chem. Res (2002) 41, 1 se describe la hidrogenación de fenol en medio acuoso utilizando catalizadores bimetálicos Pd/Mg y Pd/Fe, en los que el fenol utilizado tiene una concentración de 5mM (lo que equivale a aproximadamente 0.47g fenol/L).

En *Catalysis Comm. 12 (2011) 1071* ; utilizan un catalizador de Pd soportado en fase acuosa. En este caso el fenol utilizado está en una concentración en peso de 2:100.

En *Yizhi Xiang et al, Green Chem. 2008, 10, 939*, describen un sistema acuoso para la hidrogenación de fenol donde se obtiene mayoritariamente ciclohexanol en lugar de ciclohexanona y donde la relación fenol/agua es de 1:2 en peso.

En la presente invención se ha utilizado un catalizador de Pd soportado sobre γ -Al₂O₃ (salvo que se indique expresamente, en esta memoria se hace referencia a gamma-alúmina) al que se le ha añadido una combinación de metales alcalinos y alcalinotérreos siendo posible utilizar una cantidad total menor a la cantidad de aditivos utilizados hasta la fecha, y que consigue unas conversiones de casi el 100% y una selectividad muy elevada, de más del 99%, lo que implica una clara ventaja industrial frente a lo descrito hasta ahora en el estado de la técnica. Además, en la presente invención se utiliza como disolvente agua, lo que hace que la reacción sea medioambientalmente benigna y se ha conseguido que la concentración de fenol utilizada en la reacción sea mucho más elevada que la utilizada hasta ahora tanto en agua como con otros disolventes orgánicos. Por lo tanto se puede decir que sorprendentemente se ha obtenido un catalizador para la hidrogenación de fenol que es novedoso ya que nunca se había descrito una combinación de aditivos alcalinos y alcalinotérreos y que además de manera sorprendente han demostrado una actividad más elevada en relación a la cantidad de modificador empleado. Además las elevadas concentraciones de la corriente de fenol utilizada también son novedosas ya que hasta la fecha no se habían obtenido tan buenos resultados con concentraciones tan elevadas de fenol. Es muy importante tener en cuenta que para que un proceso sea viable industrialmente la selectividad del producto debe ser muy elevada. En muchos casos si no es superior al 99% se considera que no es viable por lo tanto la presente invención cumple con todos los requisitos gracias a su elevada conversión y selectividad y al uso de disolventes benignos, lo que hace que el proceso descrito en la presente invención sea muy atractivo industrialmente.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento de hidrogenación de fenol en medio acuoso utilizando un catalizador de Pd soportado que comprende, al menos, los siguientes pasos:

- Poner en contacto el catalizador con la corriente de fenol y agua;
- Pasar una corriente de H₂;

El catalizador utilizado según la presente invención es un catalizador de Pd soportado sobre γ -Al₂O₃ que comprende al menos:

- Entre 0,5 y 3% de Pd en peso, preferentemente entre 1 y 2% en peso,
- Entre 50ppm y 6000ppm de alcalino (A), preferentemente entre 50ppm y 4000ppm, y más preferentemente entre 100 y 900 ppm.
- Entre 100ppm y 6000ppm de alcalinotérreo (B), preferentemente entre 200ppm y 4000ppm, y más preferentemente entre 100 y 900 ppm.

donde A + B es siempre \leq 6500ppm y donde A y B nunca pueden ser 0.

De manera preferente A + B es \leq 4500ppm y más preferentemente \leq 1000ppm.

- 5 En la presente invención se ha observado que, sorprendentemente, con la misma cantidad total de aditivo que las descritas en la literatura pero utilizando una mezcla de alcalinos y alcalinotérreos (en vez de únicamente uno de ellos), se mejoran sensiblemente las conversiones y las selectividades obtenidas. Además, gracias a esta técnica de mezclar los aditivos ha sido posible reducir la cantidad total necesaria de los mismos en el catalizador obteniéndose unas conversiones igual o superiores al 99% con muy altas selectividades ($\geq 99\%$), siendo posible utilizar por tanto cantidades de aditivos totales sensiblemente inferiores a las reivindicadas como adecuadas en el estado del arte anterior.
- Según una realización particular, el alcalino (A) está seleccionado entre Na, Li, K, Cs y combinaciones de los mismos, preferentemente es Na.
- 10 Según otra realización particular, el alcalinotérreo (B) está seleccionado entre Mg, Ca, Ba y combinaciones de los mismos, preferentemente es Ca.
- Según una realización particular, el catalizador utilizado en la presente invención puede ser reducido *in situ* en el reactor en el que se va a llevar a cabo la hidrogenación.
- Según una realización preferente de la presente invención la relación fenol/agua puede estar entre 5:1 y 1:2, de manera preferente es 1:1.
- 15 Según una realización particular de la presente invención se lleva a cabo a una temperatura entre 60 y 160°C y una presión entre 1 y 20 bar preferentemente entre 80 y 140°C y entre 1 y 15 bar. Una realización particular de la presente invención se lleva a cabo a una temperatura de 100°C y a una presión de 5 bar.
- Según otra realización particular la reacción descrita en la presente invención se lleva a cabo en fase líquida.
- 20 La presente invención también se refiere al uso de un catalizador de Pd soportado sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ que comprende al menos:
- Entre 0,5 y 3% de Pd en peso, preferentemente entre 1 y 2% en peso,
 - Entre 50ppm y 6000ppm de alcalino (A), preferentemente entre 50ppm y 4000ppm, y más preferentemente entre 100 y 900 ppm.
 - Entre 100ppm y 6000ppm de alcalinotérreo (B), preferentemente entre 200ppm y 4000ppm, y más preferentemente entre 100 y 900 ppm.
- 25 donde $A + B$ es siempre $\leq 6500\text{ppm}$ y donde A y B nunca pueden ser 0, y de manera preferente $A + B$ es $\leq 4500\text{ppm}$ y más preferentemente $\leq 1000\text{ppm}$;
- en una reacción de hidrogenación de fenol para la obtención de ciclohexanona que comprende, al menos, los siguientes pasos:
- 30
- Poner en contacto el catalizador con la corriente de fenol y agua.
 - Pasar una corriente de H_2 .
- Según una realización particular el alcalino (A) está seleccionado entre Na, Li, K, Cs y combinaciones de los mismos y preferentemente es Na.
- 35 Según otra realización particular el alcalinotérreo (B) está seleccionado entre Mg, Ca, Ba y combinaciones de los mismos y preferentemente es Ca.
- Según una realización particular, el catalizador utilizado en la presente invención puede ser reducido *in situ* en el reactor en el que se va a llevar a cabo la hidrogenación.
- Según una realización preferente de la presente invención la relación fenol/agua puede estar entre 5:1 y 1:2, de manera preferente es 1:1.
- 40 Según una realización particular de la presente invención se lleva a cabo a una temperatura entre 60 y 160°C y una presión entre 1 y 20 bar preferentemente entre 80 y 140°C y entre 1 y 15 bar. Una realización particular de la presente invención se lleva a cabo a una temperatura de 100°C y a una presión de 5 bar.
- Según otra realización particular la reacción descrita en la presente invención se lleva a cabo en fase líquida.
- 45 En la presente invención se consigue mejorar la actividad de los catalizadores utilizados así como aumentar la selectividad al producto deseado con una combinación de metales alcalinos y alcalinotérreos. De esta manera, no solo se ha descubierto que una mezcla de alcalinos/alcalinotérreos como aditivos mejora la conversión y la selectividad de la reacción sino que además se ha observado que la cantidad necesaria de aditivo para obtener buenos rendimientos ha resultado ser, de manera sorprendente, mucho menor que la descrita hasta la fecha. En los ejemplos comparativos se

puede ver como ésta combinación de aditivo aumenta el rendimiento de dichos catalizadores para la reacción de hidrogenación de fenol así como la velocidad de reacción consiguiendo abaratar los costes asociados al proceso. Se puede concluir por tanto que la actividad de los catalizadores descritos en la presente invención es más elevada gracias a la combinación de dos elementos como aditivos y además se ha descubierto que en algunos casos, la cantidad necesaria de aditivo es menor por lo que la actividad del catalizador aumenta por cantidad de aditivo utilizada respecto a la de otros catalizadores descritos con anterioridad. Además cabe destacar que el uso de agua como disolvente convierte este proceso en un proceso medioambientalmente sostenible.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

EJEMPLOS

Los ejemplos siguientes pretenden ilustrar los aspectos de la invención pero de ningún modo limitar el alcance de la misma.

Ejemplo 1.- Preparación de los catalizadores

CATALIZADOR Pd- γ -Al₂O₃: Para introducir Pd (1,5% en peso) utilizando PdCl₂ como fuente se utilizó el método de impregnación. Tras secar el catalizador a 100°C durante 2 h fue calcinado a 300°C durante 4h.

CATALIZADOR 1: Para introducir Ca (4000 ppm) sobre γ -Al₂O₃ se utilizó el método de impregnación y Ca(CH₃COO)₂ como fuente de Ca. Tras secar el catalizador a 100°C durante 2 h y calcinarlo a 450°C durante 4h, se le incorporó Pd (1,5% en peso) por el mismo método utilizando PdCl₂ como fuente. Posteriormente fue de nuevo calcinado a 200°C durante 2h.

CATALIZADOR 2: Para introducir Ca (2000 ppm) y Na (2000 ppm) sobre γ -Al₂O₃ se utilizó el método de impregnación y Ca(CH₃COO)₂ y Na(CH₃COO) como fuente de Ca y Na respectivamente. Tras secar el catalizador a 100°C durante 2 h y calcinarlo a 450°C durante 4h, se le incorporó Pd (1,5% en peso) por el mismo método utilizando PdCl₂ como fuente. Posteriormente fue de nuevo calcinado a 300°C durante 4h.

CATALIZADOR 3: Para introducir Ca (2000 ppm) sobre γ -Al₂O₃ se utilizó el método de impregnación y Ca(CH₃COO)₂ como fuente de Ca. Tras secar el catalizador a 100°C durante 2 h y calcinarlo a 450°C durante 4h, se le incorporó Pd (1,5% en peso) por el mismo método utilizando PdCl₂ como fuente. Posteriormente fue de nuevo calcinado a 300°C durante 4h.

CATALIZADOR 4: Para introducir Ca (1000 ppm) y Na (1000 ppm) sobre γ -Al₂O₃ se utilizó el método de impregnación y Ca(CH₃COO)₂ y Na(CH₃COO) como fuente de Ca y Na respectivamente. Tras secar el catalizador a 100°C durante 2 h y calcinarlo a 450°C durante 4h, se le incorporó Pd (1,5% en peso) por el mismo método utilizando PdCl₂ como fuente. Posteriormente fue de nuevo calcinado a 300°C durante 4h.

CATALIZADOR 5: Para introducir Ca (900 ppm) y Na (100 ppm) sobre γ -Al₂O₃ se utilizó el método de impregnación y Ca(CH₃COO)₂ y Na(CH₃COO) como fuente de Ca y Na respectivamente. Tras secar el catalizador a 100°C durante 2 h y calcinarlo a 450°C durante 4h, se le incorporó Pd (1,5% en peso) por el mismo método utilizando PdCl₂ como fuente. Posteriormente fue de nuevo calcinado a 300°C durante 4h.

CATALIZADOR 6: Para introducir Ca (700 ppm) y Na (300 ppm) sobre γ -Al₂O₃ se utilizó el método de impregnación y Ca(CH₃COO)₂ y Na(CH₃COO) como fuente de Ca y Na respectivamente. Tras secar el catalizador a 100°C durante 2 h y calcinarlo a 450°C durante 4h, se le incorporó Pd (1,5% en peso) por el mismo método utilizando PdCl₂ como fuente. Posteriormente fue de nuevo calcinado a 300°C durante 4h.

CATALIZADOR 7: Para introducir Ca (300 ppm) y Na (700 ppm) sobre γ -Al₂O₃ se utilizó el método de impregnación y Ca(CH₃COO)₂ y Na(CH₃COO) como fuente de Ca y Na respectivamente. Tras secar el catalizador a 100°C durante 2 h y calcinarlo a 450°C durante 4h, se le incorporó Pd (1,5% en peso) por el mismo método utilizando PdCl₂ como fuente. Posteriormente fue de nuevo calcinado a 300°C durante 4h.

CATALIZADOR 8: Para introducir Ca (500 ppm) y Na (200 ppm) sobre γ -Al₂O₃ se utilizó el método de impregnación y Ca(CH₃COO)₂ y Na(CH₃COO) como fuente de Ca y Na respectivamente. Tras secar el catalizador a 100°C durante 2 h y calcinarlo a 450°C durante 4h, se le incorporó Pd (1,5% en peso) por el mismo método utilizando PdCl₂ como fuente. Posteriormente fue de nuevo calcinado a 300°C durante 4h.

CATALIZADOR 9: Para introducir Ca (200 ppm) y Na (500 ppm) sobre γ -Al₂O₃ se utilizó el método de impregnación y Ca(CH₃COO)₂ y Na(CH₃COO) como fuente de Ca y Na respectivamente. Tras secar el catalizador a 100°C durante 2 h y

calcinarlo a 450°C durante 4h, se le incorporó Pd (1,5% en peso) por el mismo método utilizando PdCl_2 como fuente. Posteriormente fue de nuevo calcinado a 300°C durante 4h.

CATALIZADOR 10: Para introducir 500 ppm de Ca en un catalizador de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se utilizó el método de impregnación y $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ como fuente de calcio. Se secó a 100°C durante 2h y posteriormente se calcinó a 450°C durante 4h. El Pd (1,5% en peso) fue incorporado por el mismo método utilizando PdCl_2 como fuente. Posteriormente fue de nuevo calcinado a 200°C durante 2h.

CATALIZADOR 11: Para introducir Ca (50 ppm) y Na (50 ppm) sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se utilizó el método de impregnación y $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ y $\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO})$ como fuente de Ca y Na respectivamente. Tras secar el catalizador a 100°C durante 2 h y calcinarlo a 450°C durante 4h, se le incorporó Pd (1,5% en peso) por el mismo método utilizando PdCl_2 como fuente. Posteriormente fue de nuevo calcinado a 300°C durante 4h.

Ejemplo 2.- Hidrogenación de PhOH con los catalizadores 1 y 10 preparados según el ejemplo 1.

Se introduce fenol (1.06 mmol, 100mg) y agua (100 ul) en un microreactor donde previamente se había reducido el catalizador con un flujo continuo de H_2 a 200°C y durante 2h. El microreactor se presuriza a 2 bar de H_2 y se calienta a 80°C agitando a 1400 rpm. Relación Pd/fenol = 1,25% en peso.

Ejemplo 3.- Hidrogenación de PhOH con los catalizadores Pd- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 2 a 9 y 11 preparados según el ejemplo 1.

Se introduce fenol (1.06 mmol, 100mg) y agua (100 ul) en un microreactor donde previamente se había reducido el catalizador con un flujo continuo de H_2 a 200°C y durante 2h. El microreactor se presuriza a 5 bar de H_2 y se calienta a 100°C agitando a 1400 rpm. Relación Pd/fenol = 1,25% en peso.

En la tabla 1 se resumen todos los resultados obtenidos en los ejemplos con los diferentes catalizadores:

Tabla 1:

CATALIZADOR	TIEMPO (min)	CONVERSION (%)	SELECTIVIDAD (%)	
			ONA	OL
Pd-$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	30	21.5	99.1	0.9
	90	63.1	98.5	1.5
	120	76.5	98.4	1.7
	180	84.9	98.4	1.7
	240	92.6	97.7	2.4
CAT. 1	60	21.2	99.9	0.1
4000ppm Ca	120	60.3	99.1	0.9
	180	80.7	98.5	1.5
	210	91.1	96.6	3.4
	240	99.6	90.6	9.4
CAT. 2	60	27.1	99.9	0.1
2000ppm Ca	90	59.9	99.4	0.6
2000ppm Na	120	77.1	98.5	1.5
	150	90.4	97.9	2.1
	180	97.8	97.1	2.9
CAT. 3	40	57.8	99.5	0.5
2000ppm Ca	60	92.3	99.3	0.7
	80	96.6	97.1	2.9

ES 2 395 981 A1

	90	97.1	95.1	4.9
	100	99.5	92.6	7.4
CAT. 4	20	48.2	99.5	0.5
1000ppm Ca	40	81.2	99.3	0.7
1000ppm Na	50	92.9	98.0	2.0
	60	98.8	94.5	5.5
CAT.5	40	43.2	99.8	0.17
900ppm Ca	60	89.1	99.5	0.5
100ppm Na	70	94.0	99.3	0.7
	90	99.6	99.1	0.9
CAT.6	30	38.1	99.6	0.4
700ppm Ca	60	80.8	99.4	0.6
300ppm Na	70	86.6	99.2	0.8
	80	93.9	99.1	0.9
	90	99.1	99.0	1.0
CAT.7	30	33.6	99.5	0.4
300ppm Ca	60	71.9	99.1	0.4
700ppm Na	80	89.1	98.8	0.4
	90	94.6	98.7	0.4
	100	97.6	98.0	0.4
CAT.8	40	42.2	99.9	0.1
500ppm Ca	60	76.4	99.7	0.3
200ppm Na	80	89.2	99.6	0.4
	90	97.0	99.2	0.8
	100	99.3	99.1	0.9
CAT.9	40	49.3	99.5	0.5
200ppm Ca	60	87.7	99.3	0.7
500ppm Na	80	95.4	98.2	1.8
	90	97.7	95.4	4.6
	100	99.1	92.6	7.4
CAT. 10	30	20.5	99.9	0.1
500ppm Ca	60	33.4	99.7	0.3
	90	80.7	99.5	0.5
	120	91.3	98.9	1.1
	150	99.4	97.6	2.4

ES 2 395 981 A1

CAT.11	40	33.9	99.9	0.1
50ppm Ca	80	70.2	99.3	0.7
50ppm Na	100	88.7	99.2	0.8
	120	94.6	98.2	1.8
	140	97.3	95.2	4.8

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento de hidrogenación de fenol en medio acuoso utilizando un catalizador de Pd soportado caracterizado porque comprende, al menos, los siguientes pasos:
 - Poner en contacto el catalizador con la corriente de fenol y agua,
 - Pasar una corriente de H₂,donde dicho catalizador es un catalizador de Pd soportado sobre γ -Al₂O₃ que comprende al menos:
 - o Entre 0,5 y 3% de Pd en peso.
 - o Entre 50ppm y 6000ppm de alcalino (A) en peso
 - o Entre 100ppm y 6000ppm de alcalinotérreo (B) en peso
 - o Donde A + B es \leq 6500ppm y donde A y B \neq 0
- 2.- Procedimiento de hidrogenación de fenol según la reivindicación 1 caracterizado porque el catalizador comprende entre un 1 y un 2% de Pd en peso.
- 3.- Procedimiento de hidrogenación de fenol según la reivindicación 1 caracterizado porque el catalizador comprende entre 50ppm y 4000ppm de alcalino (A) en peso.
- 4.- Procedimiento de hidrogenación de fenol según la reivindicación 3 caracterizado porque el catalizador comprende entre 100ppm y 900ppm de alcalino (A) en peso.
- 5.- Procedimiento de hidrogenación de fenol según la reivindicación 1 caracterizado porque el catalizador comprende entre 200ppm y 4000ppm de alcalinotérreo (B) en peso.
- 6.- Procedimiento de hidrogenación de fenol según la reivindicación 1 caracterizado porque el catalizador comprende entre 100ppm y 900ppm de alcalinotérreo (B) en peso.
- 7.- Procedimiento de hidrogenación de fenol según la reivindicación 1 caracterizado porque A + B es \leq 4500ppm.
- 8.- Procedimiento de hidrogenación de fenol según la reivindicación 1 caracterizado porque A + B es \leq 1000ppm.
- 9.- Procedimiento de hidrogenación de fenol según la reivindicación 1 caracterizado porque el elemento alcalino (A) está seleccionado entre Na, Li, K, Cs y combinaciones de los mismos.
- 10.- Procedimiento de hidrogenación de fenol según la reivindicación 9 caracterizado porque el elemento alcalino (A) es Na.
- 11.- Procedimiento de hidrogenación de fenol según la reivindicación 1 caracterizado porque el elemento alcalinotérreo (B) está seleccionado entre Mg, Ca, Ba y combinaciones de los mismos.
- 12.- Procedimiento de hidrogenación de fenol según la reivindicación 11 caracterizado porque el elemento alcalinotérreo (B) es Ca.
- 13.- Procedimiento de hidrogenación de fenol según la reivindicación 1 caracterizado porque la relación fenol/agua es 5:1.
- 14.- Procedimiento de hidrogenación de fenol según la reivindicación 13 caracterizado porque la relación fenol/agua es 1:2.
- 15.- Procedimiento de hidrogenación de fenol según la reivindicación 1 caracterizado porque se lleva a cabo a una temperatura entre 60 y 160°C y a una presión entre 1 y 20 bar.
- 16.- Procedimiento de hidrogenación de fenol según la reivindicación 15 caracterizado porque se lleva a cabo a una temperatura entre 80 y 140°C y a una presión entre 1 y 15 bar.
- 17.- Procedimiento de hidrogenación de fenol según la reivindicación 1 caracterizado porque se lleva a cabo en fase líquida.
- 18.- Uso de un catalizador de Pd soportado sobre γ -Al₂O₃ que comprende al menos:
 - Entre 0,5 y 3% de Pd en peso,

- Entre 50ppm y 6000ppm de alcalino (A),
- Entre 100ppm y 6000ppm de alcalinotérreo (B),

donde $A + B$ es siempre $\leq 6500\text{ppm}$ y donde A y B nunca pueden ser 0;

5

en una reacción de hidrogenación de fenol para la obtención de ciclohexanona que comprende, al menos, los siguientes pasos:

- Poner en contacto el catalizador con la corriente de fenol y agua.
- Pasar una corriente de H_2 .



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201131339

②② Fecha de presentación de la solicitud: 01.08.2011

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
Y	Y. PEREZ et al., "Highly selective palladium supported catalyst for hydrogenation of phenol in aqueous phase", Catalysis Communications, 2011 [accessible en línea 26.03.2011], vol. 12, nº 12, páginas 1071-1074.	1-18
Y	US 4774221 A (H. MEDEM et al.) 27.09.1988, columna 2, líneas 46-68; columna 3, línea 1 – columna 4, línea 26; columna 5, líneas 40-65; columna 6, líneas 50-67; columna 9, líneas 15-38; ejemplos 1-18; tabla 2; reivindicaciones 1-3,6.	1-18
A	WO 2011073233 A1 (DSM IP ASSETS) 23.06.2011, páginas 5-6; reivindicaciones 1-14.	1-18
A	Y. XIANG et al., "Aqueous system for the improved hydrogenation of phenol and its derivatives", Green Chemistry, 2008, vol. 10, páginas 939-943.	1-18
A	N. MAHATA et al., "Influence of the charge transfer capacity of alkali and alkaline earth metals as promoters in the hydrogenation of phenol over palladium and nickel catalyst", Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 2001, vol. 72, nº 2, páginas 297-302.	1-18
A	G. NERI et al., "Hydrogenation of phenol to cyclohexanone over palladium and alkali-doped palladium catalysts", Applied Catalysis A: General, 1994, vol. 110, nº 1, páginas 49-59.	1-18

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
24.10.2012

Examinador
E. Davila Muro

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C07C45/00 (2006.01)

C07C49/403 (2006.01)

C07C29/20 (2006.01)

C07C35/08 (2006.01)

B01J23/58 (2006.01)

B01J37/02 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C07C, B01J

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP, CAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 24.10.2012

Declaración**Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)**

Reivindicaciones 1-18
Reivindicaciones

SI
NO

Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)

Reivindicaciones
Reivindicaciones 1-18

SI
NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	Y. PEREZ et al., Catalysis Communications, 2011, vol. 12, nº 12, páginas 1071-1074.	
D02	US 4774221 A	27.09.1988

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

La invención se refiere a un procedimiento de hidrogenación de fenol en fase acuosa utilizando un catalizador de Pd soportado sobre α -Al₂O₃ modificado con metales alcalinos y alcalinotérreos en unas proporciones determinadas. La invención también se refiere al uso de dicho catalizador para la hidrogenación de fenol en medio acuoso.

El documento D01 se considera el estado de la técnica más próximo a la invención y divulga un procedimiento de hidrogenación en condiciones suaves de fenol en fase acuosa que utiliza un catalizador de Pd sobre distintos soportes: hidroxiapatita, carbón, alúmina α -Al₂O₃ y alúmina de área superficial elevada Al₂O₃-CWE. El catalizador de Pd/Al₂O₃-CWE presenta las tasas de conversión y selectividad más elevadas en el proceso de hidrogenación de fenol a ciclohexanona. La diferencia entre el catalizador descrito en D01 y el que se utiliza en la invención radica en que no se utilizan agentes dopantes (alcalinos o alcalinotérreos) incluidos en el catalizador.

El problema técnico que plantea la solicitud radica en formular un procedimiento de hidrogenación de fenol en fase acuosa alternativo en condiciones suaves y con mejores rendimientos y selectividades. La solución propuesta en la solicitud supone utilizar para este proceso un catalizador de Pd soportado sobre alúmina al que se ha añadido una combinación de metales alcalinos y alcalinotérreos, como queda recogido en las reivindicaciones 1 y 18.

El documento D02 divulga un catalizador de Pd soportado sobre α -Al₂O₃ que se utiliza en procesos de hidrogenación de fenoles opcionalmente sustituidos, obteniéndose los correspondientes ciclohexanoles como producto mayoritario. El proceso de obtención del catalizador supone la impregnación del soporte con una base seguido del tratamiento con una solución de la sal de Pd y una segunda impregnación con otra base y reducción del catalizador antes de su utilización en la hidrogenación del fenol (ver columna 2, líneas 46-68). La cantidad de Pd en el catalizador es de 1-20 g, la base utilizada en la primera fase es un hidróxido alcalino, preferentemente NaOH, en una proporción de 0,01-50 g equivalente por g equivalente de Pd, y la segunda base que se utiliza para dopar el soporte es un hidróxido alcalino o alcalinotérreo, LiOH, KOH, MgOH, CaOH, SrOH y BaOH, preferentemente BaOH en una proporción de 0,01-50 g equivalentes por g equivalente de Pd (ver columna 3, línea 20 a columna 4, línea 24). El procedimiento de hidrogenación de fenoles se lleva a cabo en fase gas. En este caso, se utiliza un catalizador de Pd soportado sobre alúmina que está dopado con una combinación de metales alcalino (Na) y alcalinotérreo (Mg, Sr, Ba, Ca, ver Tabla 2).

Resulta obvio para un experto en la materia, sobre todo cuando se va a obtener el mismo resultado como es la hidrogenación de fenol, emplear un catalizador de Pd soportado sobre alúmina dopado con metales alcalinos y alcalinotérreos como el descrito en la invención, como catalizador alternativo al descrito en D02. La inclusión de metales alcalinos y alcalinotérreos como dopantes en catalizadores de Pd sobre α -Al₂O₃ para hidrogenación de fenoles se considera dentro del alcance de la práctica habitual seguida por el experto en la materia, especialmente teniendo en cuenta que las ventajas conseguidas se prevén fácilmente como es el hecho de que este tipo de dopantes es conocido que aumenta la selectividad y las tasa de conversión obtenidas en el proceso, a la vista de lo divulgado en los documentos D03, D05 y D06. Se considera además que un experto en la materia puede determinar de manera empírica las cantidades y proporciones adecuadas de los elementos integrantes del catalizador.

Por lo tanto, el objeto de la invención según las reivindicaciones 1-18 se considera que no implica actividad inventiva y no satisfacen el criterio establecido en el art. 8.1 LP 11/1986.